

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 10/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03157008.9

[43] 公开日 2004 年 5 月 12 日

[11] 公开号 CN 1495938A

[22] 申请日 2003.9.8 [21] 申请号 03157008.9

[30] 优先权

[32] 2002.9.6 [33] JP [31] 262036/2002

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

共同申请人 住友金属工业株式会社

[72] 发明人 岛村治成 中本贵之 大山秀明

美藤靖彦

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

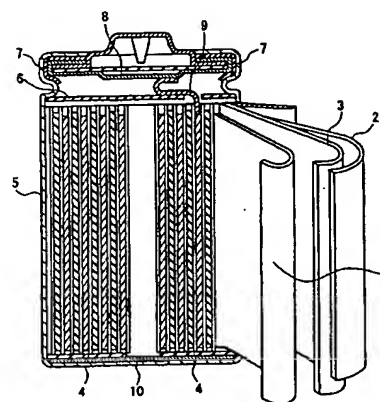
代理人 于 辉

权利要求书 6 页 说明书 44 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于非水电解质二次电池的阴极材料、其生产方法以及非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明提供用于能够可逆地吸收和解吸锂的非水电解质二次电池的阴极材料，其包括具有不同组成的固相 A 和固相 B，且具有这样的结构，其中包围固相 A 的表面完全或部分地被固相 B 覆盖。固相 A 包含至少一种选自硅、锡和锌的元素，并且固相 B 包括：固相 A 中含有的上述至少一种元素，以及至少一种选自第 IIA 族元素、过渡元素、第 IIB 族元素、第 IIIB 族元素和第 IVB 族元素的元素。对选自固相 A 和固相 B 的至少一种固相的原子排列和结构（例如晶体结构或非晶形结构）进行控制。通过将上述材料用作非水电解质二次电池的阴极材料，抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。另外，通过使用上述阴极材料，本发明还能够提供具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种用于能够可逆地吸收和解吸锂的非水电解质二次电池的阴极材料,

包含具有不同组成的固相A和固相B;和

具有其中围绕固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构,

其中, 固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素,

固相B包含上述的至少一种元素, 以及至少一种选自第IIA族元素、过渡元素、第IIB族元素、第IIIB族元素和第IVB族元素的元素, 和

所述固相A处于选自非晶态和低晶态的至少一种状态。

2. 根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料,

其中, 在大角度X-射线衍射测量(当将CuK α 用作X-射线源时, 在衍射角 $2\theta = 10-80$ 度范围内的X-射线衍射测量)的衍射线中不存在归因于固相A晶面的峰。

3. 一种用于能够可逆地吸收和解吸锂的非水电解质二次电池的阴极材料,

包含具有不同组成的固相A和固相B;和

具有其中围绕固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构,

其中, 固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素,

固相B包含上述至少一种元素, 以及至少一种选自第IIA族元素, 过渡元素, 第IIB族元素, 第IIIB族元素和第IVB族元素的元素, 和固相A的微晶尺寸在至少5nm和至多100nm的范围内。

4. 根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料,

其中，甚至在100℃或更高温度下热处理之后，固相A仍是选自非晶态和低晶态的至少一种状态的固相。

5. 根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，当在100℃或更高温度进行热处理之后，固相A为其中固相A的微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米范围之内的固相。

6. 根据权利要求3的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，当在100℃或更高温度进行热处理之后，固相A为其中固相A的微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米范围之内的固相。

7. 一种用于能够可逆地吸收和解吸锂的非水电解质二次电池的阴极材料，

包含具有不同组成的固相A和固相B;和

具有其中围绕固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构，

其中，固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素，

固相B包含上述至少一种元素，以及至少一种选自第IIA族元素，过渡元素，第IIB族元素，第IIIB族元素和第IVB族元素的元素，和

固相A包含第一晶体结构,和

固相B包含第二晶体结构，该结构由不同于表示第一晶体结构的
空间群的空间群表示。

8. 根据权利要求7的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，固相B中第二晶体结构的比率在至少60重量%和至多95重量%的范围内。

9. 根据权利要求7的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，固相B中的第二晶体结构包含由选自空间群C和空间群F至少之一表示的晶体结构，空间群C和空间群F是用布喇菲点阵注释的空间群。

10. 根据权利要求9的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，固相B中第二晶体结构包含：由Hermann-Mauguin符号注释的由空间群Cmcm表示的晶体结构。

11. 根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，在阴极材料中，固相A的重量比在至少5重量%和至多40重量%的范围内，而固相B的重量比在至少60重量%和至多95重量%的范围内。

12. 根据权利要求3的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，在阴极材料中，固相A的重量比在至少5重量%和至多40重量%的范围内，而固相B的重量比在至少60重量%和至多95重量%的范围内。

13. 根据权利要求7的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，在阴极材料中，固相A的重量比在至少5重量%和至多40重量%的范围内，而固相B的重量比在至少60重量%和至多95重量%的范围内。

14. 根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，固相A包含Si,而固相B包含Ti和Si。

15. 根据权利要求14的非水电解质二次电池的阴极材料，

其中，固相B包含 TiSi_2 。

16. 根据权利要求15的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中， TiSi_2 包含：由Hermann-Mauguin符号注释的由空间群Cmcm表示的晶体结构。

17. 根据权利要求15的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相B包含至少一种选自Ti和Si的元素的无定形体。

18. 根据权利要求3的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相A包含Si,而固相B包含Ti和Si。

19. 根据权利要求18的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相B包含 TiSi_2 。

20. 根据权利要求19的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中， TiSi_2 包含：由Hermann-Mauguin符号注释的由空间群Cmcm表示的晶体结构。

21. 根据权利要求19的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相B包含至少一种选自Ti和Si的元素的无定形体。

22. 根据权利要求7的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相A包含Si,而固相B包含Ti和Si。

23. 根据权利要求22的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相B包含 TiSi_2 。

24. 根据权利要求23的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中， TiSi_2 包含：由Hermann-Mauguin符号注释的由空间群Cmcm表示的晶体结构。

25. 根据权利要求23的非水电解质二次电池的阴极材料，
其中，固相B包含至少一种选自Ti和Si的元素的无定形体。

26. 一种非水电解质二次电池，包含：
含根据权利要求1的非水电解质二次电池的阴极材料的阴极；
能可逆地吸收和解吸锂的阳极；和
具有锂离子电导率的非水电解质。

27. 一种非水电解质二次电池，包含：
含根据权利要求3的用于非水电解质二次电池的阴极材料的阴极；
能可逆地吸收和解吸锂的阳极；和
具有锂离子电导率的非水电解质。

28. 一种非水电解质二次电池，包含：
含根据权利要求7的用于非水电解质二次电池的阴极材料的阴极；
能可逆地吸收和解吸锂的阳极；和
具有锂离子电导率的非水电解质。

29. 一种用于非水电解质二次电池的阴极材料的生产方法，包括如下步骤：

1) 第一步骤，将含有选自硅、锡和锌的至少一种元素与含有选自

第IIA族元素、过渡元素、第IIB族元素、第IIIB族元素和第IVB族元素的至少一种元素的材料混合，并使得到的材料熔融；2)第二步骤，通过对熔融材料的淬火和固化而形成固化材料；和3)第三步骤，获得包括具有不同组成的固相A和固相B的粉末，并且通过对固化材料的机械熔合处理，使具有这样的结构，其中，包围固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖。

30. 一种用于根据权利要求29的非水电解质二次电池的阴极材料的生产方法，在第三步骤之后另外还包括对粉末的热处理步骤。

用于非水电解质二次电池的阴极材料、其生产方法以及 非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及用于非水电解质二次电池的阴极材料，利用所述阴极材料的非水电解质二次电池以及用于非水电解质二次电池的阴极材料的生产方法。

背景技术

近年来，具有如高电动势和高能量密度这样的特性的锂二次电池已用作移动通信设备，便携式电子设备等等的能源。对于阴极材料，作为单质使用金属锂将提供具有最高能量密度的锂二次电池。然而，在充电期间，树枝晶往往会沉积在阴极上，由此在重复充电/放电期间可能会造成内部短路。此外，沉积的树枝晶具有大的比表面积并因此具有高的反应活性，结果是，它们将与电解质中的溶剂反应，在表面上形成没有电子电导率的固体电解的界面涂层。另外，这还将导致电池充电/放电效率的降低。如上所述，对于阴极材料，作为单质使用金属锂的锂二次电池已出现了可靠性和循环寿命特性方面的问题。

目前，能够吸收和解吸锂离子的碳材料作为替代金属锂的阴极材料已投入实际使用。在这些碳材料情况下，锂通常在其层之间被吸收，以避免由于树枝晶所致的一些问题，如内部短路。然而，上述碳材料的理论容量通常将远小于作为单质的金属锂的容量。例如，上述碳材料之一的石墨的理论容量为372mAh/g，约为作为单质的金属锂理论容量的十分之一。

作为其他的阴极材料,例如单质的金属材料 and 单质的非金属材料,已知将与锂形成化合物。例如,硅(Si),锡(Sn)和锌(Zn)能够吸收锂,直到他们分别具有由 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 和 LiZn 表示的组成为止。通常,作为单质的金属锂在上述组成的范围内不形成树枝晶,因此,能够避免由于树枝晶所致的如内部电路的问题。此外,上述材料的理论容量分别为 4199mAh/g , 993mAh/g ,和 410mAh/g ,每一个都大于碳材料如石墨的理论容量。

作为与锂形成化合物的其它阴极材料,已提出了具有改进充电/放电周期特性的阴极材料,包括由过渡元素制成的有色金属的硅化物(例如描述于JP07-240201A中的),和由金属化合物制成的材料,该材料至少包含选自第IVB族元素、P和Sb的一种元素、并且具有选自 CaF_2 -型, ZnS -型和 AlLiSi -型的晶体结构(例如描述于JP09-063651A的材料)。

然而利用上述阴极材料的锂二次电池具有下列问题。

首先,在利用与锂形成化合物的单质金属材料或单质非金属材料作为阴极材料的情况下,与利用碳材料作为阴极材料的情况相比,充电/放电周期特性通常将变差。尽管造成这种情况的原因尚不清楚,但可能的解释如下:

例如,当上述非金属材料之一的硅处于单质形式时,在其结晶晶胞内将包含8个硅原子(立方体的空间群 $\text{Fd-}3\text{m}$)。当从晶格常数 $a=0.5420\text{nm}$ 转化时,晶胞体积是 0.1592nm^3 ,被硅原子占据的体积是 $19.9 \times 10^{-3}\text{nm}^3$ 。

另一方面,当从Si-Li二进制的相位图确定时,据信,在室温下形成与锂的化合物的过程中,两相,即作为单质的硅和化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 将共存于反应的初始阶段中。 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 的结晶晶胞(菱形的空间群 Pnma)包含56个硅原子。当从其晶格常数 $a=0.8610\text{nm}$, $b=1.9737\text{nm}$, $c=1.4341\text{nm}$ 转化时,晶胞体积是 2.4372nm^3 ,并且每个硅原

子的体积是 $43.5 \times 10^{-3} \text{nm}^3$ 。因此,当作为单质的硅吸收锂并转化成化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 时,体积将扩大2.19倍。

在作为单质的硅和化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 以这种方式共存的情况下,作为单质的硅部分转化成化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 将造成明显的变形,结果是,可能发生开裂等等。此外,当吸收更多的锂时,作为最终产物,将形成包含最多Li的化合物 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 。 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 的结晶晶胞(立方体的空间群F23)包含80个硅原子。当从其晶格常数 $a=1.8750\text{nm}$ 转化时,晶胞体积是 6.5918nm^3 ,并且每个硅原子的体积是 $82.4 \times 10^{-3} \text{nm}^3$ 。该值为作为单质的硅的值的4.14倍,这表明,该材料进一步膨胀了。在利用用于阴极材料的上述材料的情况下,在充电和放电之间体积有很大的差异,因此,据信在重复充电/放电的材料中将引起大的变形,从而导致开裂等等,形成粉状的颗粒。据信,当颗粒粉碎时,电池的充电/放电容量将降低,这是因为在颗粒之间形成的空隙体积将引起电子传导网络的分离,由此增加不能参与电化学反应的面积。在利用锡或锌的情况下,也可能发生上述现象(根据类似的计算,在充电和放电之间,在锡的情况下,体积变化至多3.59倍,而在锌的情况下至多1.97倍,)。由于上述原因,因此据信,利用包括单质金属材料或单质非金属材料的阴极的电池的充电/放电周期特性将比利用包括碳材料的阴极的电池的充电/放电周期特性差。

另一方面,在披露于JPO7-240201A的电池的情况下,该电池使用有色过渡金属作为阴极材料,其中的实施例表明:与将作为单质的金属锂用作阴极材料的电池相比,改善了充电/放电周期特性。然而,与利用石墨的电池相比,电池组容量仅仅增加最大约12%,石墨是作为阴极材料的碳材料之一。因此,尽管在所述出版物的说明书中没有明确提到,但据信,在用包括过渡元素的有色金属的硅化物作为阴极材料的情况下,当与利用碳材料作为阴极材料的情况相比,将难以显著地增加电池容量。

在利用披露于JPO9-063651A中的阴极材料的情况下，业已表明，与利用Li-Pb合金作为阴极材料的情况相比，更进一步地改善了充电/放电周期特性；并且容量高于利用石墨作为阴极材料的情况。然而，在约10-20个充电/放电周期之后，电池容量往往会明显下降。例如，甚至在使用Mg₂Sn作为阴极材料的情况下，这被认为是具有最佳充电/放电周期特性的情况，在约20个周期之后，电池容量将降低至初始容量的大约70%。

此外，披露于JP2000-030703A中的阴极材料是由两个相组成的固体溶液或金属化合物，即包含特定元素的固相A和固相B；并且与使用包括石墨阴极材料的电池相比，获得了具有更高容量和更长使用寿命的电池。然而，上述阴极材料，两相之一的固相A具有高结晶度，因此，当吸收锂时，在颗粒中的应力可能聚集在一个方向。因此，存在着由于颗粒的破坏所致的、使充电/放电周期特性降低的可能性。

发明概述

因此，根据前面所述，本发明的目的在于提供一种用于非水电解质二次电池的阴极材料，其中抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低；以及具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。本发明的另一目的在于提供一种用于非水电解质二次电池的上述阴极材料的生产方法。

为了实现上述目的，本发明提供能够吸收和解吸锂的非水电解质二次电池用的阴极材料，包括具有不同组成的固相A和固相B；并且具有其中固相A周围的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构；其中，固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素，固相B包含所述的至少一种元素，和至少一种选自第IIA族元素，过渡元素，第IIB元素，第IIIB元素和第IVB元素的元素，并且固相A处于选自非晶态和低晶态至少之一的状态。

另外,本发明还提供能够吸收和解吸锂的非水电解质二次电池用的阴极材料,包括具有不同组成的固相A和固相B;并且具有其中固相A周围的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构;其中,固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素,固相B包含所述的至少一种元素,和至少一种选自第IIA族元素,过渡元素,第IIB元素,第IIIB元素和第IVB元素的元素,并且固相A微晶尺寸可以在至少5nm和至多100nm的范围内。

通过以这种方式控制固相A,有可能提供用于非水电解质二次电池的阴极材料,其中,抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

另外,本发明还提供能够吸收和解吸锂的非水电解质二次电池用的阴极材料,包括具有不同组成的固相A和固相B;并且具有其中固相A周围的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构;其中,固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素,固相B包含所述的至少一种元素,和至少一种选自第IIA族元素,过渡元素,第IIB元素,第IIIB元素和第IVB元素的元素,并且固相A包含晶体结构第一,而固相B可以包含由空间群表示的第二晶体结构;所述空间群不同于表示第一晶体结构的空间群。

通过以这种方式控制固相B,也可能提供用于非水电解质二次电池的阴极材料,其中,抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

根据本发明的非水电解质二次电池包括:包含用于非水电解质二次电池的任一阴极材料的阴极;能够可逆地吸收和解吸锂的阳极;以及具有锂离子传导性的非水电解质。

通过将用于非水电解质二次电池的上述任一种的阴极材料用作阴极材料,有可能获得具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。

用于本发明的非水电解质二次电池的阴极材料的生产方法包括如下步骤:1)将至少一种选自硅、锡和锌的元素与包含至少一种选自

第IIA族元素，过渡元素，第IIB元素，第IIIB族元素和第IVB元素的材料混合，并使得到的材料熔融；2)通过淬火和固化上述熔融物质而形成固化材料；以及3)通过对固化材料进行机械熔合过程而获得一粉末，该粉末包括具有不同组成的固相A和固相B，并且具有其中围绕固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖的结构。

通过利用所述的生产方法，有可能获得：用于非水电解质二次电池的阴极材料，其中，抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

如上所述，本发明能够提供用于非水电解质二次电池的阴极材料，其中，抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。另外，通过包括用于非水电解质二次电池的上述阴极材料，本发明还能够提供具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。此外，本发明能够提供一种用于非水电解质二次电池的上述阴极材料的生产方法。

应当注意的是，本发明的非水电解质二次电池能够用于许多用途，包括便携式信息终端设备，便携式电子设备，家庭使用的小电能存储设备，以及使用马达作为能源的摩托车，电动汽车和混合动力汽车。

附图概述

图1是显示在阴极材料上进行的大角度X-射线衍射测量实例的图示。

图2是显示在阴极材料上进行的大角度X-射线衍射测量另一实例的图示。

图3是示意地显示本发明非水电解质二次电池实例的横截面图。

优选实施方案的说明

实施方案I

首先，描述本发明的用于非水电解质二次电池的阴极材料(下文

也将“用于非水电解质二次电池的阴极材料”简单地称为“阴极材料”)。

根据本发明的阴极材料是能够吸收和解吸锂(Li)、用于非水电解质二次电池的阴极材料；它包括具有不同组固相A和固相B且具有其中围绕固相A的表面被固相B完全或部分地覆盖的结构。阴极材料可以是选自例如固体溶液，金属化合物和合金的至少一种形式。

在此，固相A包含至少一种选自硅、锡和锌的元素。固相B包括：在固相A中包含的上述至少一种元素，以及至少一种选自第IIA族元素、过渡元素、第IIB族元素、第IIIB族元素和第IVB族元素的元素。

第IIA族元素的例子包括：Mg和Ca，过渡元素的例子包括：Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, La, Ta, W, Ce和Nd，而第IIB族元素的例子包括Cd。第IIIB族元素的例子包括Ga和In，而第IVB族元素的例子包括C和Ge。

通过以下列方式进一步控制选自固相A和固相B至少之一，有可能提供其中抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低的阴极材料。

在下面将描述对固相A的控制。

与本发明的阴极材料一样，例如，披露于JP2000-030703A中的常规阴极材料包括具有不同组成的固相A和固相B，并且具有其中围绕固相A的表面被固相B完全或部分地覆盖的结构。然而，在上述常规的阴极材料中，固相A具有高的结晶度和大的面积(例如，通过扫描电子显微镜(SEM)观察时约 $5-10\mu\text{m}^2$)。因此，当阴极材料吸收Li时，在某一方向固相A可能会膨胀，从而导致在阴极材料中颗粒破碎的无数的情况。当粒子出现破碎时，新形成的固相A的表面将与Li反应，并且Li将以薄膜的形式吸附至新形成的表面上，从而增加了不可逆的Li(即，在电池中不对电化学反应作贡献的Li)。当不可逆的锂增加时，存在着电池容量下降的可能性，从而导致充电/放电周期特性的品质降低。

另一方面，在本发明的阴极材料中，固相A处于选自非晶态和低晶态的至少一种状态。

据信，当固相A处于所述的低结晶度时，固相A在吸收Li时不太可能在某一方向上引起膨胀，并且在阴极材料中往往也不会发生颗粒破碎。因此，通过如上所述控制阴极材料中颗粒的破碎，有可能提供用于非水电解质二次电池的阴极材料，其中，抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

通过例如对阴极材料进行大角度的X-射线衍射(WAXD)测量，能够发现固相A的状态。WAXD测量可以如下面的方式进行。

首先，利用提供在任何方向都没有取向的试样的方法，将待测量的阴极材料装入持样器中。在生产阴极之前，待测量的阴极材料可以粉末状使用。另外，也可以使用在生产阴极并充分地使颗粒与研钵分离之后通过收集阴极混合物而获得的材料。此外，如果X-射线入射的试样平面是平坦的并且在进行WAXD测量时该平面与测角器的旋转轴吻合的话，对于衍射角和衍射强度而言，测量误差将变得最小。

例如，可以下面的方式实施所述方法，所述方法提供在任何方向都没有取向的试样。首先，在不施加压力的情况下，将待测量的试样装入持样器中。更具体地说，在将试样装入持样器中之后，用平板覆盖试样的表面，以便试样不溅出持样器。然后，对持样器施加微小的振动，结果是，甚至在除去平板之后，试样也不会溅出持样器。

将CuK照射用作X-射线源，在10-80度的衍射角 2θ 范围内，对如上准备的试样进行WAXD测量，并确定，在获得的衍射线上是否存在属于固相A晶面的衍射峰。例如，当固相A由硅组成时，在反映硅晶面的衍射角 $2\theta=28.4$ 度(相当于晶面(111))， 47.3 度(相当于晶面(220))， 56.1 度(相当于晶面(311))， 69.1 度(相当于晶面(400))， 76.4 度(相当于晶面(331))等等，观察衍射峰。当存在属于固相A晶面的上述峰时，可

以说固相A处于包含晶体的状态。另一方面,当不存在上述峰时,可以说,固相A处于选自非晶态和低晶态的至少一种状态。

图1示出了对阴极材料进行上述WAXD测量的例子。图1示出了两种试样,在这两种试样中,固相A的组成为硅,而固相B的组成为 TiSi_2 。应当注意的是,作为例子,图1示出了在 $10-80^\circ$ 的衍射角 2θ 范围和 $20-55^\circ$ 的衍射角 2θ 范围进行的WAXD测量。在图1中,符号“双圆圈”,“黑圆”和“黑三角形”分别相应于属于固相A晶面的峰的位置,属于试样1中固相B晶面的峰的位置和试样2中固相B的晶面的峰的位置。为了有利于图形的易读性,试样1的衍射线和试样2的衍射线,使用不同的基线。在下述图2中,以同样的方式描述该图形。然而,在图2中的“黑圈”相应于属于固相B晶面的峰的位置。

从图1可以看出,试样2的衍射线存在着不仅归因于固相B晶面的峰,而且归因于固相A晶面的峰。因此,可以说,试样2的固相A处于包含晶体的状态。另一方面,尽管在试样1的衍射线上没有归因于固相A晶面的峰,但显示出了归因于固相B晶面的峰。如果固相A处于包含晶体的状态,那么,在与属于试样2中示出的固相A晶面的峰基本上相同散射角附近可能存在峰。因此,可以说,试样1的固相A处于选自非晶态和低晶态的至少一种状态。应当注意的是,试样1和试样2之间归因于固相B晶面的峰的散射角各不相同的可能的理由是:在试样1和试样2中的固相B具有由不同空间群表示的晶体结构。

在阴极材料中固相A和固相B的组成可通过例如EDX(能量散射X-射线光谱学,也称作“EDS”)来确定。

在本发明的阴极材料中,固相A还可以处于其中微晶尺寸在至少5nm和至多100nm范围的晶态。

通过提供上述的阴极材料,当阴极材料吸收Li时,有可能停止由于固相A的膨胀所致的、经微晶之间的晶粒间界、在固相A中微晶的移位和迁移,由此抑制了颗粒破碎。因此,有可能提供其中由于充电

/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料。

当固相A的微晶尺寸大于100nm时,微晶之间的晶粒间界将减少,以致使降低了抑制颗粒破碎的作用。另一方面,当微晶尺寸小于5nm时,固相A中微晶之间的晶粒间界将进一步增加,因此,可能降低固相A内的电子电导率。减少的电子电导率可能会使过电压增加,将可能会使电池容量降低。

固相A中的微晶尺寸可通过例如上述WAXE测量法来测定。例如,通过进行上述WAXD测量,并将Scherrer's等式(下列等式(1))应用于属于获得的衍射线上固相A晶面的峰,可获得微晶尺寸。

根据Scherrer's等式,可由下述给出固相A的微晶尺寸微晶尺寸D:

$$\text{微晶尺寸D(nm)} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (1)$$

式中

λ = X-射线波长(纳米)(在CuK α 照射的情况下, 1.5405纳米)

β = 上述峰的半宽(rad)

θ = 上述峰角度 2θ 的半宽(rad)。

另外,当在获得的衍射线上存在许多归因于固相A晶面的峰时,固相A的微晶尺寸可以通过将Scherrer's等式应用至具有最大强度的主峰而测量。

另外,可以通过利用原子力显微镜(AFM),透射电子显微镜(TEM)等等来测量固相A的微晶尺寸。

在此,当对其中固相A处于选自非晶态和低晶态至少之一的阴极材料进行热处理(例如湿度范围: 100-600°C, 热处理时间: 约1小时, 在惰性气氛下)时, 存在两种可能的情况。一种情况是: 固相A仍然保持选自非晶态和低晶态至少之一的状态, 而另一种情况是: 固相A通过热处理而结晶。在热处理之后, 通过进行上述WAXD测量, 这两种情况彼此是不同的。应当注意的是, 热处理温度将根据固相A

的组成而各不相同。例如，当固相A由锡组成时，热处理温度在100-180℃的范围内；当固相A由锌组成时，热处理温度为200-300℃；而当固相A由硅组成时，温度为400-600℃。

图2示出了对阴极材料进行测量的例子，其中，固相A通过进行热处理而结晶(温度：500℃，热处理时间：1小时，在惰性气氛下)。通过对其固相A为硅且固相B为TiSi₂的阴极材料进行上述WAXD测量而获得了示于图2的衍射线。如图2所示，在热处理之前，没有任何属于固相A晶面的峰被证实，而在热处理之后，属于固相A晶面的峰在衍射角 $2\theta = 28.40^\circ$ 和衍射角 $2\theta = 47.3^\circ$ 附近被观察到。

当对其固相A通过热处理而结晶的阴极材料和其中固相A保持选自非晶态和低晶态至少之一的阴极材料进行比较时，可以说，后者更好地抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。推测的理由是，在后者中，固相A的尺寸更小，并因此在阴极材料中的固相A和固相B中有更多的晶粒间界。因此，有可能抑制通过上述晶粒间界吸收锂所致的固相膨胀，借此更有效地抑制了颗粒的破碎。

在其中固相A通过热处理而结晶的情况下，与其中通过热处理固相A的微晶尺寸超过100纳米的阴极材料相比，也可以说，在热处理之后其中固相A的微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米的阴极材料更好地抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

这也适用于其中固相A处于微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米范围之内晶态的阴极材料。在其中固相A通过热处理而升迁的情况下，与其中通过热处理固相A的微晶尺寸超过100纳米的阴极材料相比，也可以说，在热处理之后其中固相A的微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米的阴极材料更好地抑制了由于充电/放电周期所致的品质降低。

也就是说，其中由于充电/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料可通过进行上述热处理而得以确定。然而，所述热处理对于阴

极材料的生产方法并不是必需的。例如,上述确定可以通过收集一部分生产的阴极材料并对其进行热处理而完成,并且还可以决定,对于根据确定结果的实际电池,是否使用没经热处理的余下的阴极材料。然而,当用于本发明的下述非水电解质二次电池时,也能使用热处理过的阴极材料,只要固相A处于选自非晶态和低晶态至少之一的状态,或处于其中微晶尺寸在至少5纳米和至多100纳米范围之内的状态。

应当注意的是,固相A可以包含除Sn, Si和Zn以外的痕量(例如至多5wt%固相A)元素,如O, C,N,S,Ca,Mg,Al,Fe,W,Y,Ti,Cu,Cr,Co和P。

在下面,将描述固相B的对比例。

在本发明的阴极材料中,在固相A包含晶体结构的情况下,固相B可以包含由一种空间群表示的晶体结构(下面也称之为"晶体结构B"),所述空间群不同于表示固相A晶体结构的空间群。通过包括上述的固相B,也可能提供其中由于充电/放电周期所致的品质降低被更好抑制的阴极材料。

正如披露于JP2000-030703A中常规的阴极材料情况一样,当固相A具有高结晶度和大的区域时,如上所述,在由于吸收锂所致的阴极材料中可能发生无数情况的颗粒破碎。在这种情况下,破碎往往会在固相A特定晶面的方向上发生。例如,当固相A由硅组成时,与(100)平面相比,根据密勒指数的(110)平面将易于劈开(即易于开裂)。此外,固相A被固相B包围。因此,通过控制固相B的晶体结构有可能抑制固相A的颗粒破碎,借此获得其中由于充电/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料。此外,据信固相B的弹性模数,例如能通过对固相B晶体结构的控制而加以控制。

晶体结构B可以是任何晶体结构,只要它不同于固相A的晶体结构。

固相B中晶体结构B的比率可以在例如至少60重量%和至多95重

量%的范围内。特别是,当所述比率在至少70重量%和至多90重量%的范围内时,尤其能够抑制阴极材料中的颗粒破碎,借此提供其中由于充电/放电周期所致的品质降低被更好抑制的阴极材料。

晶体结构B可以包含由选自空间群C和空间群F至少之一表示的晶体结构。其中原子排列在中央的晶胞平面存在于由空间群C和空间群F表示的晶体结构中。因此,据信上述晶体结构最适合于固相B,以便减轻其体积的波动,同时。针对由于吸收和解吸锂所致的固相A体积的波动而保持其晶体结构。应当注意的是,空间群C和空间群F是布喇菲点阵注释中的空间群,分别表示底心晶格和面心晶格。

特别优选的是,晶体结构B包含由空间群C表示的晶体结构。在底心晶格的情况下,人们认为,晶体结构可保持在基底上,并且由于固相A有效体积膨胀所致的压力改变可在具有与简单晶格结构相比的结构的晶胞平面内被吸收。此外,在空间群C中,更为优选的是如由Hermann-Mauguin符号注释的空间群Cmcm。空间群可通过X-射线衍射测量(XRD)来确定。上述空间群Cmcm包括:其中由XRD获得的衍射线从表示空间群Cmcm的 2θ 值迁移至更高角侧或更低角侧的那些。另外,迁移量取决于 2θ 值,且在 $2\theta=41$ 度附近1度,和在约 $2\theta=65$ 度附近2度。

当晶体结构B是简单晶格(在布喇菲点阵注释中的空间群P)时,也有可能提供其中由于充电/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料。然而,当与晶体结构B为底心晶格或面心晶格的情况相比时,可能性稍大的是,通过固相A体积的波动而在晶体结构B中形成晶格缺陷。如果在晶体结构B中形成晶格缺陷的话,那么就有可能使电子电导率下降。

同样地,当晶体结构B是体心晶格(在布喇菲点阵注释中的空间群I)时,有可能提供其中由于充电/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料。然而,由于在晶胞中的所有晶面在位面中心均有原子,因

此,吸收由于体积膨胀所致压力改变的能力将稍小于底心晶格或面心晶格的能力,但晶体结构的保留是最优异的。

在本发明的阴极材料中,固相A在阴极材料中的重量比可以在例如至少5重量%和至多40重量%的范围内,而固相B的重量比可以在例如至多95重量%和至少60%的范围内。通过使用该范围,有可能提供其中由于充电/放电周期所致的品质降低被抑制的阴极材料。当固相A的重量比大于40重量%(固相B的重量比小于60重量%)时,在单个颗粒中被固相A占据的区域将变大,这将增加颗粒破碎的可能性。相反地,当固相A的重量比小于5重量%(固相B的重量比大于95重量%)时,尽管颗粒破碎的可能性下降,但存在着由于固相A减少的量所致与锂反应能力下降的可能性。

特别优选的是,固相A的重量比可以在至少10重量%和至多30重量%的范围内,而固相B的重量比可以在至多90重量%和至少70重量%的范围内。

为了取得更高容量的电池,可以作为固相A的构成元素包含硅,后者具有高的理论锂吸收能力。另外,还可以与硅一起包含钛(Ti)。这是因为钛可与锂键合,并且与硅相比更容易与氧键合,借此使之可能抑制杂质氧与硅键合(氧和硅之间的键合是不可逆的)。

此外,固相B可以包含 TiSi_2 化合物,后者具有更高的电子电导率。 TiSi_2 化合物的电导率约为 10^4S/cm 。这是比 10^{-5} - 10^{-2}S/cm 大得多的电子电导率,它等于硅作为单质的电导率,并且与钛的电导率处于相同水平。

TiSi_2 的晶体结构可以包含由选自空间群 Cmcm 和空间群 Fddd 至少之一表示的结构,所述空间群由Hermann Mauguin符号注释。特别优选的是, TiSi_2 的晶体结构由空间群 Cmcm 组成。另外, TiSi_2 的晶体结构并不是必须完全相应于上述空间群,并且可以是类似的晶体结构。

此外,当固相B包含:包括非晶形的Ti和Si的区域时,固相B的强度进一步得到改善,并且能够更有效地抑制颗粒破碎。

应当注意的是,除至少一种选自Sn, Si, Zn, 第IIA族元素, 过渡元素, 第IIB族元素, 第IIIB族元素和第IVB族元素的元素之外, 固相B还可以包含痕量(例如至多为固相B的5重量%)的元素, 例如O, N, S和P这样的元素。

实施方案2

接着,将描述用于本发明非水电解质二次电池的阴极材料的生产方法。

只要能实现对上述固相A和/或固相B的控制, 对本发明阴极材料的生产方法没有特别的限制。 例如, 在阴极材料生产步骤中, 通过使用机械掺混(机械熔合过程), 能够容易地控制固相A的大小和条件。

例如有可能利用包括如下步骤的方法: 1)将选自硅、锡和锌的至少一种元素与包含选自第IIA族元素, 过渡元素, 第IIB族元素, 第IIIB族元素和第IVB族元素的至少一种元素的材料混合, 并使得到的材料熔融; 2)通过对熔融材料的淬火和固化而形成固化材料; 和3)获得包括具有不同组成的固相A和固相B的粉末, 并且具有这样的结构, 其中, 通过对固化材料的机械熔合处理, 包围固相A的表面完全或部分地被固相B覆盖。

只要能够保持完全熔融混合材料的温度, 对第一步骤中的熔融方法没有特别的限制。

作为第二步骤中的淬火方法, 例如可以使用快速固化。 只要在处理期间, 包括使材料迅速固化的热处理步骤, 对迅速固化没有特别的限制。 例如, 有可能使用滚旋法, 熔融牵引法, 直接浇铸法和滚压法, 旋转-液体-自旋(in-rotating-liquid-spinning), 喷雾成形, 气体雾化, 湿雾化, 急冷, 通过迅速固化的带状物研磨, 气体雾化和splatting,

熔融萃取，熔融纺丝或旋转电极法。关于形状等等，对阴极材料的原材料没有特别的限制，只要它们能够实现阴极材料所需的组成比率。有可能使用例如这样的材料，其中，构成阴极材料、作为单质的元素以希望的组成比率混合，或者合金，固体溶液，金属化合物等等各自具有希望的组成比率。

例如，本发明的阴极材料可通过结合使用上述原材料和上述合成方法而获得。

实施方案3

在下面，将参考图3描述本发明的非水电解质二次电池。

图3是显示本发明非水电解质二次电池实例的示意图。

例如可以下列方式获得图3中示出的非水电解质二次电池。首先，将可逆地吸收和解吸锂离子的阳极1和阴极2与插在其间的隔板3层合，并将获得的层压体卷起。将卷起的层压体置于在底面装备有下绝缘板4的箱5中，并将整个箱子装满具有锂离子传导性的电解质，然后放置上绝缘板6。尔后，通过在其周边具有垫圈7的密封垫8对得到的结构进行密封。分别通过阳极导线9和阴极导线10，可以将阳极1和阴极2电连接至非水电解质二次电池的外部接头。

在这时候，通过将包括本发明的上述阴极材料用作阴极，有可能提供具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。

下面，将描述包括本发明阴极材料的阴极。

就结构而言，对阴极没有特别的限制；例如它可以具有常用的结构。

例如，通过将包含本发明的阴极材料，导电剂，粘合剂等等的电极混合物施加至阴极集电极的表面上，可生产出阴极。只要本发明的阴极材料用作阴极材料，可以采用任何其它的生产方法。

只要导电剂是具有电子电导率的材料，对于用于阴极的导电剂没

有特别的限制。导电剂的例子包括：石墨如天然石墨(例如片状石墨)，人造石墨和膨胀石墨；炭黑如乙炔黑，ketjen black，槽法炭黑，炉法炭黑，灯黑和热炭黑；导电纤维如碳纤维和金属丝；金属粉末如铜粉；以及有机导电材料如聚亚苯基衍生物。其中，优选使用人造石墨，乙炔黑和碳纤维。这些材料也可以混合物的形式使用。另外，阴极材料可以用这些材料进行机械表面涂布。

对于添加至阴极的导电剂用量没有特别的限制。例如，所述用量为每100重量份阴极材料从1-50重量份，优选在1-30重量份的范围内。由于本发明的阴极材料具有电子电导率，因此，当不向其中添加导电剂时，电池也能够满足其功能。

当构造电池时，只要粘合剂能够保持其中电极混合物结合至集电极上的状态，作为用于阴极的粘合剂，可以使用热塑性树脂或热固性树脂。粘合剂的例子包括：聚乙烯，聚丙烯，聚四氟乙烯(PTFE)，聚偏二氟乙烯(PVDF)，苯乙烯-丁二烯橡胶，四氟乙烯-六氟乙烯共聚物，四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)，四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)，1,1--二氟乙烯-六氟丙烯共聚物，1,1--二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物，乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)，聚三氟氯乙烯(PCTFE)，1,1--二氟乙烯-五氟丙烯共聚物，丙烯-四氟乙烯共聚物，乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)，1,1--二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物，1,1--二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物，乙烯-丙烯酸酯橡胶，乙烯-丙烯酸酯橡胶的Na离子-交联的共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共聚物的Na离子-交联的共聚物，乙烯-丙烯酸酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的Na离子-交联的共聚物，乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的Na离子-交联的共聚物。上述材料也可以混合物的形式使用。在这些材料中，特别优选的是，使用：苯乙烯-丁二烯橡胶，聚偏二氟乙烯，乙烯-丙烯酸酯橡胶，乙烯-丙烯酸酯橡胶的Na离子-交联的共聚物，乙烯-甲基丙烯酸共

聚物, 乙烯-甲基丙烯酸共聚物的Na离子-交联的共聚物, 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物, 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的Na离子交联的共聚物, 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的Na离子-交联的共聚物。

只要集电极是具有电子电导率并且不引起电池内任何化学反应的材料, 对于用于阴极的集电极没有特别的限制。其例子包括不锈钢, 镍, 铜, 铜合金, 钛, 碳, 导电树脂, 或与碳, 镍或钛表面-处理的铜和不锈钢。其中, 铜和铜合金是特别优选的。这些材料的表面也可以是氧化的。此外, 通过表面处理等等, 可以给集电极提供表面粗糙度。集电极可以呈如下形式, 例如, 箔, 薄膜, 片, 网, 穿孔的材料, 条板材料, 多孔材料, 泡沫材料或模塑的纤维材料。对集电极的厚度没有特别的限制, 并且所述厚度例如可以在约1-500微米的范围内。

利用本发明的阴极材料, 导电剂, 粘合剂等等, 可以将任何常用的方法用来生产电极混合物, 并且可以将所生产出的电极混合物施加至集电极上。

下面, 将描述阳极。

关于形状等等, 对阳极没有特别的限制, 只要它包括能够可逆地吸收和解吸锂离子的阳极材料(阳极活性物质)。可以使用任何常用的阳极。例如, 通过将包含能够可逆地吸收和解吸锂离子的阳极材料(阳极活性物质), 导电剂, 粘合剂等等的电极混合物施加至阳极集电极的表面上, 能够生产所述的阳极。

只要它能够可逆地吸收和解吸锂离子, 对阳极活性物质没有特别的限制。例如, 可以使用含锂金属氧化物。含-锂金属氧化物的例子包括由下面结构式表示的金属氧化物:
 $\text{Li}_x\text{CoO}_2, \text{Li}_x\text{NO}_2, \text{Li}_x\text{MnO}_2, \text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2, \text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2, \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2, \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 。然而, 在上述结构式中, M为至少一个选自Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb和B

的元素, 并且 x, y 和 z 是在 $0 \leq x \leq 1.2, 0 \leq y \leq 0.9, 2.0 \leq z \leq 2.3$ 范围内调节的数值。此外, 上述数值 x (即反映上述结构式中锂成分的值)是: 在将阳极活性物质掺入二次电池中并开始充电/放电之前的数值, 并且在电池充电/放电期间, 所述 x 值将增加和减小。

除这些金属氧化物以外, 例如, 还可以将过渡金属硫属元素化物, 氧化钒以及其与锂的化合物, 氧化铌以及其与锂的化合物, 由有机导电材料制成的共轭聚合物, Chevrel相化合物等等用作阳极活性物质。许多上述阳极活性物质也可以混合物的形式使用。对阳极活性物质的平均颗粒大小没有特别的限制, 并且例如可以在约1-30微米的范围内。

只要导电剂是具有电子电导率并且不在阳极活性物质的电位区域内引起任何化学反应的材料, 对其没有特别的限制。导电剂的例子包括: 石墨如天然石墨(例如片状石墨), 人造石墨和膨胀石墨; 炭黑如乙炔黑, ketjen black, 槽法炭黑, 炉法炭黑, 灯黑和热炭黑; 导电纤维如碳纤维和金属丝; 金属粉末如氟化碳粉末和铝粉; 导电针状单晶如氧化锌和钛酸钾纤维; 导电金属氧化物如二氧化钛; 以及有机导电材料如聚亚苯基衍生物。这些材料也可以混合物的形式使用。其中, 优选使用人造石墨或乙炔黑。对于所添加的导电剂用量没有特别的限制。例如, 所述用量可以是每100重量份阳极活性物质从1-50重量份, 优选在1-30重量份的范围内。在使用炭黑和石墨的情况下, 所述用量例如可以在2-15重量份。

当构造电池时, 只要粘合剂能够保持其中电极混合物结合至集电极上的状态, 作为用于阳极的粘合剂, 可以使用热塑性树脂或热固性树脂。例如, 可以使用类似于用于阴极的上述粘合剂的树脂。其中, 优选使用聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)。

只要集电极是具有电子电导率并且不在阳极活性物质的电位区域内引起任何化学反应的材料, 对于用于阳极的集电极没有特别的限

制。其例子包括不锈钢, 铝, 铝合金, 钛, 碳, 导电树脂, 和用碳或钛表面-处理的不锈钢。其中, 优选的是铝和铝合金。这些材料的表面也可以是氧化的。此外, 通过表面处理等等, 可以给集电极提供表面粗糙度。集电极可以呈如下形式, 例如, 箔, 薄膜, 片, 网, 穿孔的金属, 条板材料, 多孔材料, 泡沫材料, 模塑的纤维材料或无纺织物的模塑材料。对集电极的厚度没有特别的限制, 并且所述厚度例如可以在约1-500微米的范围内。

利用阳极材料, 导电剂, 粘合剂等等, 可以将任何常用的方法来生产电极混合物, 并且可以将所生产出的电极混合物施加至集电极上。

除上述导电剂和粘合剂以外, 如果需要, 还可以将各种添加剂如填料, 分散介质, 离子导体和压力增加剂添加至用于阳极和阴极的电极混合物中。

例如, 只要填料是在电池内不引起任何化学反应的纤维材料, 对其没有特别的限制。其例子包括烯烃-基聚合物如聚丙烯和聚乙烯, 以及纤维如玻璃纤维和碳纤维。对所添加填料的用量没有特别的限制, 并且例如为电极混合物的至多30-100重量份。

另外, 优选的是, 当将阳极和阴极加入电池中时, 阳极混合物的表面和阴极混合物的表面彼此与插在其间的隔板面对面。

接着, 将描述用于本发明非水电解质二次电池的非水电解质和隔板。

只要非水电解质是电绝缘的并且具有锂离子电导率, 对非水电解质没有特别的限制。例如, 有可能使用由非-水溶剂和溶解在溶剂中的锂盐制成的非水电解质。

在这种情况下使用的非-水溶剂的例子包括: 环状碳酸酯如碳酸乙烯(EC), 碳酸丙烯(PC), 碳酸丁烯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC); 碳酸丙烯酸酯如碳酸二甲酯(DMC), 碳酸二乙酯(DEC), 碳酸甲乙酯(EMC)

和碳酸二丙酯(DPC); 脂族羧酸酯如甲酸甲酯, 乙酸甲酯, 丙酸甲酯和丙酸乙酯; γ -内酯如 γ -丁内酯; 无环醚如1,2-二甲氧基乙烷(DME), 1,2-二乙氧基乙烷(DEE)和乙氧基甲氧基乙烷(EME); 环醚如四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃; 和质子惰性的有机溶剂如二甲亚砜, 1,3-二氧戊烷, 甲酰胺, 乙酰胺, 二甲基甲酰胺, 二氧戊烷, 乙腈, 丙腈, 硝基甲烷, 乙基monoglyme, 磷酸三酯, 三甲氧基甲烷, 二氧戊烷衍生物, 环丁砜, 甲基环丁砜, 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮, 3-甲基-2-恶唑烷酮, 碳酸丙烯衍生物, 四氢呋喃衍生物, 乙醚, 1,3-丙磺内酯, 苯甲醚, 二甲亚砜和N-甲基吡咯烷酮。 这些材料可以混合物的形式使用。 其中, 优选的是环状碳酸酯和无环碳酸酯的混合溶剂(例如碳酸乙烯和碳酸甲乙酯的混合溶剂)和环状碳酸酯, 无环碳酸酯和脂族羧酸酯的混合溶剂。

作为溶解在这些溶剂中的锂盐, 有可能使用, 例如, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, 低级脂族羧酸锂, LiCl , LiBr , LiI ; 氯硼烷锂, 4-苯基硼酸锂和酰亚胺。 上述锂盐可以混合物的形式使用。 特别优选的是使用 LiPF_6 。

例如, 添加至电池中的非水电解质的量可以根据阳极材料的用量, 阴极材料的用量以及电池的大小来调整。 对于溶解于非-水溶剂中锂盐的用量没有特别的限制。 例如, 所述用量在约0.2mol/L-2mol/L的范围内, 优选在约0.5-1.5mol/L的范围内。

另外, 如列于下面的固体电解质也可以用作非水电解质。 固体电解质可以是无机固体电解质或有机固体电解质。 作为无机固体电解质, 例如, 可以使用锂的氮化物, 卤化物和含氧酸盐类。 其例子包括 Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $p\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-p)Li}_4\text{SiO}_4$ (其中, p 是在 $0 < p < 1$ 范围的值), Li_2SiS_3 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 和 $p\text{phosphorus}$ 硫化物化合物。 作为有机固体电解质, 有可能使用例如聚合物材料, 如聚环氧乙烷,

聚氧化丙烯, 聚磷腈, 聚环乙亚胺, 聚乙烯硫化物, 聚乙烯醇, 聚偏二氟乙烯, 聚六氟丙烯, 及其衍生物, 混合物和配合物。

另外, 还可以将其它的化合物添加至固体电解质中, 以便进一步改善电池的放电特性和充电/放电周期特性。所述化合物的例子包括: 磷酸三乙酯, 三乙醇胺, 环醚, 乙二胺, 正-甘醇二甲醚, 吡啶, 六磷酸三酰胺, 硝基苯衍生物, 冠醚, 季铵盐和乙二醇二烷基醚。

只要隔板是具有预定机械强度的电绝缘薄膜, 所述薄膜具有高的锂离子渗透性和在电池内的抗腐蚀性; 对其没有特别的限制。例如, 有可能使用具有上述性能的微孔薄膜, 所述薄膜通常用于非水电解质二次电池。另外, 还可能使用具有如下功能的隔板: 当由于短路等等电池达到上面预定温度时, 隔板的孔将关闭, 以便增加电阻。

其例子包括: 包含至少一种选自聚丙烯和聚乙烯树脂的烯烃-基聚合物, 以及片材, 无纺布或由玻璃纤维组成的织物。对隔板的厚度没有特别的限制, 并且所述厚度例如可以在约10-300微米的范围内。优选的是, 隔板的平均孔径在这样的范围内, 其中由电极片分开的阳极和阴极材料, 粘合剂, 导电剂等等不渗透过隔板的孔。例如, 所述孔径在0.01-1微米的范围内。隔板的平均孔隙度可以例如根据构成隔板的材料的电绝缘和锂离子渗透性, 隔板的厚度来确定, 并且所述平均孔隙度例如在30-80%体积的范围内。

除图3示出的电池结构以外, 本发明的非水电解质二次电池可具有这样的结构, 该结构通过如下步骤形成: 在阳极混合物和阴极混合物中包括一种聚合物材料, 其中, 吸收并保留住由非-水溶剂和锂盐制成的非水电解质; 将由上述聚合物材料制成的多孔隔板与上述阳极和阴极集成成一体。只要上述聚合物材料具有电绝缘性并能够吸收并保留住非水电解质, 对它没有特别的限制。例如, 可以使用1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

应当注意的是, 根据本发明的非水电解质二次电池不局限于图3

所示的圆柱形。它可以有任何的形状，如硬币形，钮扣形，片形，并且它可以是层压的，平坦的，正方形的或用于电动汽车等等的大型电池。

实施例

在下文中，将根据实施例更详细地描述本发明。然而本发明并不局限于下列实施例。

首先，描述下面实施例中阴极材料的评估方法。除非另外描述，在所有实施例中使用的相同的评估方法。

在阴极材料中，固相A的状态通过WAXD测量来评估。将RINT2500(由Rigaku Co.制造)用作测量设备并将CuK α 辐射(波长 $\lambda = 1.5405\text{nm}$)用作X射线源,在衍射角 2θ 从10-80度的范围内进行WAXD测量。

利用上述提供在任何方向上没有取向的试样的方法，借助在生产阴极之前向持样器中装入粉末状阴极材料，而进行所述测量。在进行WAXD测量时，X-射线入射至其上的试样平面是平坦的并且该平面与测角器的旋转轴重合，以便使衍射角和强度的测量误差能减至最少。

当固相A为结晶态时，通过将上述Scherrer's等式应用于WAXD测量的结果而确定微晶尺寸。

在阴极材料中，固相A和固相B的组成通过EDX(EDS)来评估。

固相A和固相B的晶体结构通过对WAXD测量获得的衍射线的分析而确定。

通过喇曼光谱学测量来评估，是否固相B中存在非晶形的Ti和Si。例如，当存在非晶形的Ti-Si时，在 460cm^{-1} 的拉曼移动附近检测到拉曼谱带。作为用于喇曼光谱学的测量设备，使用Ramanor T-64000(Jobin Yvon/Atago Bussan Co., LTD)。以激光光点不集中在单一位置的方

式，在氮气氛下进行所述测量。此外，将Ar+激光(输出量50mW和100mW)用作激光源，其射束点直径约为200微米，并且激光以180度散射排列(反向-散射方式)的方式放置。

用这种方式对阴极材料中固相A和固相B的组成，晶体结构等等进行评估之后，实际地生产非水电解质二次电池，并对电池特性(初始电池容量和容量保留率)进行评估。

如下生产阴极。向75重量份在本实施例中生产的阴极材料中，混入作为导电剂的20重量份乙炔黑(AB)和作为粘合剂的5重量份聚偏二氟乙烯树脂。将该混合物分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中形成一淤浆，然后以100微米的厚度，将其施加至由铜箔(厚度：14微米)制成的阴极集电极上，进行干燥并进行轧制，借此获得一阴极。

如下生产阳极。向85重量份高钴酸锂(lithium cobaltate)中，混入作为导电剂的10重量份乙炔黑(AB)和作为粘合剂的5重量份聚偏二氟乙烯树脂。将该混合物分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中形成一淤浆，然后以150微米的厚度，将其施加至由铝箔(厚度：20微米)制成的阳极集电极上，进行干燥并进行轧制，借此获得一阳极。

如图3所示，利用如上制得的阴极和阳极，由聚乙烯制成的微孔性的隔板，和其中1.5mol/L浓度的LiPF₆溶解于碳酸乙烯和碳酸甲乙酯(体积比：1：1)混合溶剂中的非水电解质来生产圆柱形非水电解质二次电池。该电池的直径为18mm，高度为650mm。

如下，对电池的容量和充电/放电周期特性进行评估。

在20℃的恒温浴中，重复地进行充电/放电循环，其中，用1000mA的恒定电流对电池进行充电，直至电池电压达到4.2V为止，然后用1000mA的恒定电流进行放电，直至电池电压下降至2.0V为止。进行上述充电/放电循环100次。在第二循环时的放电容量取作电池的初始放电容量，并计算第100个循环的放电容量与初始放电容量的比值，以获得电池的容量保留率。

实施例1

在本实施例中生产的阴极材料列于下表1中。

表1

样品号	固相A组成	固相A重量%	固相B组成	固相B重量%	合成时间(小时)
A1	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	3
A2	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	10
A3	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	20
A4	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	30
A5	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	50
A6	Sn	25	Ti-Sn 固体溶液	75	3
A7	Sn	25	Ti-Sn 固体溶液	75	10
A8	Sn	25	Ti-Sn 固体溶液	75	20
A9	Sn	25	Ti-Sn 固体溶液	75	50
B1	Si	25	CoSi ₂	75	3
B2	Si	25	CoSi ₂	75	10
B3	Si	25	CoSi ₂	75	20
B4	Si	25	CoSi ₂	75	30
B5	Si	30	Co-Si 固体溶液	70	3
B6	Si	30	Co-Si 固体溶液	70	10
B7	Si	30	Co-Si 固体溶液	70	20
B8	Si	30	Co-Si 固体溶液	70	30
B9	Si	30	Co-Si 固体溶液	70	50
C1	Zn	10	VZn ₁₆	90	3
C2	Zn	10	VZn ₁₆	90	10
C3	Zn	10	VZn ₁₆	90	20
C4	Zn	10	VZn ₁₆	90	30
C5	Zn	10	VZn ₁₆	90	50
C6	Zn	40	Cu-Zn 固体溶液	60	3
C7	Zn	40	Cu-Zn 固体溶液	60	10
C8	Zn	40	Cu-Zn 固体溶液	60	20
C9	Zn	40	Cu-Zn 固体溶液	60	50

在本发明中，以实施例的方式示出了试样A1的生产方法。在1600℃使Sn和Ti的混合物熔融，其中由Sn制成的固相A构成阴极材料的20重量份，而由 Ti_6Sn_5 制成的固相B构成阴极材料的80重量份；然后通过轧辊淬火处理使熔化物质淬火并固化。将得到的固化材料装入球磨容器中，然后置于行星式球磨机中，然后以2800rpm的转速进行机械熔合处理。机械熔合处理的合成时间为三小时。将得到的粉末筛选成平均粒径至多45微米的颗粒，借此生产出阴极材料A1。

另外，以与试样A1相同的方式，生产另一个试样，其中固相A和固相B具有列于表1中相应的组成和重量比。尽管试样A1-A5和A6-A9的每一组都具有相同的成分和相同的重量比，但在每一组的试样中用于机械熔合处理的合成时间将有所不同。

针对试样A1-A9，试样B1-B9以及试样C1-C9,进行通过上述WAXD测量的固相A评估和电池特性评估，其中所述试样以上述方式生产。此外，作为常规实施例生产将石墨用于阴极材料的电池(除阴极材料以外，其余与本实施例的试样相同)，并类似地进行电池特性的评估。结果列于表2中。

表2

样品号	固相A组成	固相B组成	归因于固相A晶面的峰	热处理后固相A的结晶尺寸(nm)	初始放电容量(mAh)	容量保留率(%)
A1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	存在	-	1905	49
A2	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	110	1950	90
A3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	100	2260	91
A4	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	5	2245	91
A5	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	1	1750	90
A6	Sn	Ti-Sn 固体溶液	存在	-	1990	45
A7	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	90	2225	91
A8	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	10	2200	90
A9	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	2	1690	90
B1	Si	CoSi ₂	存在	-	1910	50
B2	Si	CoSi ₂	不存在	100	2360	92
B3	Si	CoSi ₂	不存在	5	2345	90
B4	Si	CoSi ₂	不存在	1	1450	91
B5	Si	Co-Si 固体溶液	存在	-	1870	39
B6	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	110	1950	91
B7	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	90	2320	92
B8	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	10	2302	90
B9	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	2	1570	90
C1	Zn	VZn ₁₆	存在	-	1685	49
C2	Zn	VZn ₁₆	不存在	110	1925	90
C3	Zn	VZn ₁₆	不存在	100	2166	91
C4	Zn	VZn ₁₆	不存在	5	2145	92
C5	Zn	VZn ₁₆	不存在	1	1620	91
C6	Zn	Cu-Zn 固体溶液	存在	-	1990	44
C7	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	90	2135	91
C8	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	10	2100	91
C9	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	2	1560	90
石墨	-	-	-	-	1800	89

在下面，将描述试样A1-A9的结果。如表2所示，作为在生产试样A1-A9之后进行WAXD测量的结果，合成时间较短的试样A1和A6显示出归因于固相A晶面的峰。然而，合成时间为10小时或更长的其它试样没有显示出归因于固相A晶面的峰。

为了检查没有显示峰的每一个试样的固相A材料结构中的差异(试样A2-A5和试样A7-A9)，收集每个试样的一部分进行热处理(在惰性气氛下，在150℃处理1小时)，并对热处理过的阴极材料进行WAXD测量。结果是，通过热处理在固相A中晶体将增长，并且所有试样均显示出归因于固相A晶面的峰。固相A的微晶尺寸随试样合成时间的增加而减小。由于热处理后的微晶尺寸据信反映了热处理前的颗粒大小，因此，人们发现，机械熔合处理的合成时间越长，构成所得到的固相A的材料的颗粒尺寸将越小。

将试样A1-A9掺入电池(对于试样A1-A9，使用没有热处理的阴极材料)中，并对电池特性进行评估。结果是，如表2所示，在热处理前没有归因于固相A晶面的峰的试样(试样A2-A5和试样A7-A9)，其容量保留率为90%或更高，这高于常规实施例的容量保留率。此外，这些试样的初始放电容量充分地高于常规实施例的初始放电容量。另一方面，在其中固相A开始结晶的试样的情况下，如试样A1和A6，虽然初始放电容量高于常规实施例的初始放电容量，但容量保留率较低。

在对热处理后固相A中结晶尺寸和电池特性之间的关系进行研究时发现，在热处理后结晶尺寸在5-100nm范围的试样，不仅在容量保留率方面，而且在初始放电容量方面都得到了特别明显的改善，从而实现了甚至更高容量和更优异充电/放电特性的二次电池。

另外，在其中固相B由金属化合物 Ti_6Sn_5 制成的试样和其中固相B由Ti和Sn的固体溶液制成的试样之间获得的趋势中，没有观察到任何差异。

对于试样A4, 将热处理过的阴极材料实际地掺入电池中, 并对该电池特性进行评估; 试样A4是如下所述试样之一, 在所述试样中, 在热处理之后固相A处于至少一种选自非晶形态和低结晶态的状态或结晶尺寸在5-100nm的范围内。结果, 试样获得2240mAh的初始放电容量和90%的容量保留率, 其容量和充电/放电周期特性基本上与热处理之前相同, 因而提供了一种具有优异充电/放电特性的高容量二次电池。

试样B1-B9和试样C1-C9的结果也表明了与试样A1-A9刚好相同的趋势。表2表明, 在热处理之前没有归因于固相A晶面的峰的试样具有90%或更高的容量保留率, 该值高于常规实施例的容量保留率。另外, 这些试样还获得了明显高于常规实施例的初始放电容量。另一方面, 在其中固相A开始结晶的试样的情况下, 如试样B1, B5, C1和A6, 虽然初始放电容量高于常规实施例的初始放电容量, 但容量保留率较低。对于试样B7(固相A由Si组成)和C4(固相A由Zn组成), 例如, 将热处理过的阴极材料实际地掺入电池中, 并用与试样A4(固相A由Si组成)相同的方式对电池特性进行评估。结果是, 所述试样获得了具有优异充电/放电周期特性的高容量二次电池, 其容量和充电/放电周期特性与热处理之前基本上相同。

当检查热处理后固相A中的结晶尺寸和电池特性之间的关系时发现, 结晶尺寸在5-100nm范围的试样不仅在容量保留率方面, 而且在初始放电容量方面都特别明显地得到了改善, 从而实现了具有甚至更高容量和更优异充电/放电特性的二次电池, 正如与A1-A9的情况一样。特别是, 试样B2-B3和B7-B8的初始放电容量大大地改善至2300mAh或更高, 其中每个试样中, 固相A由Si组成。

从上面能够看出, 当固相A处于至少一种选自非晶态和低结晶态的状态时, 将能够提供具有优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。特别是, 从上面能够看出, 当在热处理之后固相A中的微

晶尺寸在5-100nm范围时，将能够提供具有优异充电/放电周期特性的高容量、非水电解质二次电池。

应当注意的是，对于试样B2-B4和试样B6-B9，在惰性气氛下，于500℃进行1小时的热处理，而对于试样C2-C5和试样C7-C9，在惰性气氛下，于200℃进行1小时的热处理。热处理温度的差异是由于固相A的组成差异所造成的。同样地，在下面实施例中，对于其中固相A由Sn组成的试样，在150℃进行热处理；对于其中固相A由Si组成的试样，在500℃进行热处理；而对于其中固相A由Zn组成的试样，在200℃进行处理。

就试样B1-B9而论，在其中固相B由金属化合物CoSi₂组成的试样和其中固相B由Co和Si的固体溶液组成的试样之间，在获得的趋势中没有观察到任何差异。同样地，就试样C1-C9而论，没有观察到由于固相B的成分所致的差异。

实施例2

在本实施例中生产的阴极材料列于下表3中。应当注意的是，用与实施例1相同的方式生产阴极材料。

表3

样品号	固相A组成	固相A重量%	固相B组成	固相B重量%	合成时间(小时)
D1	Sn	40	Ti ₆ Sn ₅	60	100
D2	Sn	40	Ti-Sn 固体溶液	60	100
E1	Si	20	CoSi ₂	80	30
E2	Si	20	Co-Si 固体溶液	80	30
F1	Zn	20	VZn ₁₆	80	30
F2	Zn	7	Cu-Zn 固体溶液	93	10

针对试样D1-D2, 试样E1-E2以及试样F1-F2,进行通过上述WAXD测量的固相A评估和电池特性评估, 其中所述试样以上述方式生产。此外, 作为常规实施例生产将石墨用于阴极材料的电池(除阴极材料以外, 其余与本实施例的试样相同), 并类似地进行电池特性的评估。为进行比较, 与实施例1的试样A3, A4, A7, A8, B2, B3, B7, B8, C3, C4, C7和C8一起, 将结果列于下表4中。

表4

样品号	固相A组成	固相B组成	热处理前 归因于固相A 晶面的峰	热处理后固相 A的结晶尺寸 (nm)	热处理后的 归因于固相A 晶面的峰	初始放电 容量 (mAh)	容量保留率 (%)
A3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	100	存在	2260	91
A4	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	5	存在	2245	90
D1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	-	不存在	2255	94
A7	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	90	存在	2225	91
A8	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	10	存在	2200	90
D2	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	-	不存在	2225	93
B2	Si	CoSi ₂	不存在	100	存在	2360	92
B3	Si	CoSi ₂	不存在	5	存在	2345	90
E1	Si	CoSi ₂	不存在	-	不存在	2355	94
B7	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	90	存在	2320	92
B8	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	10	存在	2302	90
E2	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	-	不存在	2300	93
C3	Zn	VZn ₁₆	不存在	100	存在	2166	91
C4	Zn	VZn ₁₆	不存在	5	存在	2145	92
F1	Zn	VZn ₁₆	不存在	-	不存在	2149	94
C7	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	90	存在	2135	91
C8	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	10	存在	2100	91
F2	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	-	不存在	2089	93
石墨	-	-	-	-	-	1800	89

在下面，将描述试样D1-D2的结果。如表4所示，作为在生产试样D1和D2之后进行WAXD测量的结果，所述试样没有显示出归因于固相A晶面的峰。

因此，针对试样D1和D2每一个的一部分，进行与实施例1中试样A2-A5和A7-A9所进行的相同的热处理(在惰性气氛下，于150℃进行1小时的热处理)。结果是，尽管进行了热处理，但所述试样仍没有显示出归因于固相A晶面的峰。看起来，甚至在热处理之后，固相A仍处于非晶态或低结晶态，或处于其中两种上状态混杂的状态。

将不经热处理的试样D1和D2实际地掺入电池中，并对电池特性进行评估。如表4所示，结果是，与常规实施例相比，不仅容量保留率而且初始放电容量均明显地得以改善。另外还表明，与实施例1的A3，A4，A7和A8相比，特别是进一步改善了容量保留率。

另外还表明，不管固相B的成分是由 Ti_6Sn_5 组成的金属化合物还是Ti-Sn固体溶液，都不会大大地影响电池特性。

试样E1和E2以及试样F1和F2的结果还表明了与试样D1和D2刚好相同的趋势。如表4所示，也是在试样E1和E2以及试样F1和F2的情况下，在热处理后没有测量到归因于固相A晶面的峰，并且作为阴极材料而掺入试样E1和E2以及试样F1和F2的电池实现了高的容量和优异的充电/放电周期特性。特别是，试样E1和E2获得了作为初始放电容量2300mAh或更高的大容量，其中每个试样中，固相A由Si组成。正如上述的结果一样，人们发现，固相B的成分明显影响电池特性。

根据这些结果，人们发现，通过利用其中固相A处于至少一种选自非晶态和低结晶态的状态和甚至在热处理之后固相A处于至少一种选自非晶态和低结晶态的状态的阴极材料，能够提供具有更大容量和优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。

实施例3

在本实施例中生产的阴极材料列于下表5中。应当注意的是，用与实施例1相同的方式生产阴极材料。

表5

样品号	固相A组成	固相A重量%	固相B组成	固相B重量%	合成时间(小时)
G1	Sn	45	Ti ₆ Sn ₅	55	100
G2	Sn	40	Ti ₆ Sn ₅	60	50
G3	Sn	39	Ti ₆ Sn ₅	61	50
G4	Sn	6	Ti-Sn 固体溶液	94	20
G5	Sn	5	Ti-Sn 固体溶液	95	10
G6	Sn	2	Ti-Sn 固体溶液	98	10
H1	Si	44	CoSi ₂	56	50
H2	Si	40	CoSi ₂	60	50
H3	Si	30	CoSi ₂	70	30
H4	Si	10	Co-Si 固体溶液	90	30
H5	Si	5	Co-Si 固体溶液	95	15
H6	Si	4	Co-Si 固体溶液	96	10
I1	Zn	45	VZn ₁₆	55	20
I2	Zn	39	VZn ₁₆	61	20
I3	Zn	20	VZn ₁₆	80	10
I4	Zn	7	Cu-Zn 固体溶液	93	10
I5	Zn	6	Ti-Sn 固体溶液	94	10
I6	Zn	3	Ti-Sn 固体溶液	97	10

针对试样G1-G6，试样H1-H6以及试样I1-I6，进行通过上述WAXD测量的固相A评估和电池特性评估，其中所述试样以上述方式生产。此外，作为常规实施例生产将石墨用于阴极材料的电池(除阴极材料以外，其余与本实施例的试样相同)，并类似地进行电池特性的评估。由于在试样生产之后，在WAXD测量中，所有试样均没有显示出归因于固相A晶面的峰，因此，取决于固相A的成分，在改变的温度下对试样进行热处理(在惰性气氛下1小时)(试样G1-G6：150℃，试样

H1-H6: 500℃, 试样I1-I6: 200℃), 然后再次进行WAXD测量。

结果列于表6-1和6-2中。

表6-1

样品号	固相A组成	固相B组成	热处理前 归因于固相A 晶面的峰	热处理后固相 A的结晶尺寸 (nm)	热处理后 归因于固相A 晶面的峰
G1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	20	存在
G2	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	20	存在
G3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	不存在	—	不存在
G4	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	21	存在
G5	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	—	不存在
G6	Sn	Ti-Sn 固体溶液	不存在	—	不存在
H1	Si	CoSi ₂	不存在	15	存在
H2	Si	CoSi ₂	不存在	15	存在
H3	Si	CoSi ₂	不存在	—	不存在
H4	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	14	存在
H5	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	—	不存在
H6	Si	Co-Si 固体溶液	不存在	—	不存在
I1	Zn	VZn ₁₆	不存在	30	存在
I2	Zn	VZn ₁₆	不存在	30	存在
I3	Zn	VZn ₁₆	不存在	—	不存在
I4	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	40	存在
I5	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	—	不存在
I6	Zn	Cu-Zn 固体溶液	不存在	—	不存在
石墨	—	—	—	—	—

表6-2

样品号	固相A 重量%	固相B 重量%	初始放电 容量 (mAh)	容量保留率 (%)
G1	45	55	2522	80
G2	40	60	2425	91
G3	39	61	2410	90
G4	6	94	2020	92
G5	5	95	2010	91
G6	2	98	1750	95
H1	44	56	2550	81
H2	40	60	2450	90
H3	30	70	2355	91
H4	10	90	2090	92
H5	5	95	2005	92
H6	4	96	1805	96
I1	45	55	2530	80
I2	39	61	2390	90
I3	20	80	2220	90
I4	7	93	2040	91
I5	6	94	2006	92
I6	3	97	1710	94
石墨	-	-	1800	89

如表6-1和6-2所示, 在试样G1-G6, 试样H1-H6, 试样I1-I6的所有情况下, 与常规实施例相比, 不管在热处理之后获得归因于固相A晶面的峰与否, 当固相A的重量比在至少5重量%和至多40重量%范围内(固相B的重量比在至少60重量%和至多95重量%的范围内)时, 均将改善初始放电容量和容量保留率。当固相A的重量比小于5重量%时, 初始放电容量与常规实施例处于同一水平上, 但容量保留率明显改善。当固相A的重量比高于40重量%时, 容量保留率将下降, 但初始放电容量明显改善。

因此, 据发现, 当固相A的重量比在至少5重量%和至多40重量%的范围内(固相B的重量比在至少60重量%和至多95重量%的范围内)时, 将能够提供具有甚至更高容量和更优异充电/放电周期特性的非水电解质二次电池。

实施例4

在本实施例中生产的阴极材料列于下表7中，应当注意的是，用与实施例1相同的方式生产阴极材料。

表7

样品号	固相A组成	固相A重量%	固相B组成	固相B重量%	合成时间(小时)
J1	Si	20	CoSi ₂	80	20
J2	Si	20	WSi ₂	80	20
J3	Si	20	CuSi ₂	80	30
J4	Si	20	Ti-Si 固体溶液	80	10
J5	Si	20	Ti-Si 固体溶液	80	12
J6	Si	20	Ti-Si 固体溶液	80	15
J7	Si	20	TiSi ₂	80	20
J8	Si	20	TiSi ₂	80	22
J9	Si	20	TiSi ₂	80	25
J10	Si	20	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	80	30
J11	Si	20	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	80	32
J12	Si	20	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	80	35

针对试样J1-J12，进行通过上述WAXD测量的固相A评估和电池特性评估，其中所述试样以上述方式生产。此外，作为常规实施例生产将石墨用于阴极材料的电池(除阴极材料以外，其余与本实施例的试样相同)，并类似地进行电池特性的评估。由于在试样生产之后，在WAXD测量中，所有试样均没有显示出归因于固相A晶面的峰，因此，对试样进行热处理(在惰性气氛下于500℃1小时)，然后再次进行WAXD测量。

结果列于表8-1和8-2中。

表8-1

样品号	固相A组成	固相B组成	热处理前 归因于固相A 晶面的峰	热处理后固相 A的结晶尺寸 (nm)	热处理后 归因于固相A 晶面的峰
J1	Si	CoSi ₂	不存在	18	存在
J2	Si	WSi ₂	不存在	20	存在
J3	Si	CuSi ₂	不存在	-	不存在
J4	Si	Ti-Si 固体溶液	不存在	14	存在
J5	Si	Ti-Si 固体溶液	不存在	-	不存在
J6	Si	Ti-Si 固体溶液	不存在	-	不存在
J7	Si	TiSi ₂	不存在	13	存在
J8	Si	TiSi ₂	不存在	10	存在
J9	Si	TiSi ₂	不存在	-	不存在
J10	Si	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	不存在	13	存在
J11	Si	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	不存在	-	不存在
J12	Si	TiSi ₂ 和非晶Ti-Si	不存在	-	不存在
石墨	-	-	-	-	-

表8-2

样品号	固相A 重量%	固相B 重量%	初始放电 容量 (mAh)	容量保留率 (%)
J1	20	80	2300	90
J2	20	80	2295	90
J3	20	80	2280	91
J4	20	80	2400	91
J5	20	80	2405	90
J6	20	80	2419	91
J7	20	80	2505	93
J8	20	80	2550	94
J9	20	80	2570	93
J10	20	80	2615	95
J11	20	80	2560	96
J12	20	80	2575	95
石墨	-	-	1800	89

如表8-1和8-2所示,结果表明:要么在热处理之后所有试样均不显示归因于固相A晶面的峰,要么甚至在试样显示出所述峰的情况下,固相A的微晶尺寸在5-100nm的范围内。因此,获得了具有优异充电/放电周期特性的高容量、非水电解质二次电池。

在这些试样中,在试样J4至J12的情况下,在每个试样中,固相A由Si组成,固相B包含Ti和Si,初始放电容量进一步增加。

在这些试样中,在试样J7-J12的情况下,在每个试样中,固相B包含 TiSi_2 ,初始放电容量和容量保留率明显地增加。在这些试样中,试样J10-J12的每个试样中,包含 TiSi_2 和非晶态Ti-Si的固相B显示出最优异的电池特性。

在阴极材料中固相B的重量比并不局限于本实施例中示出的重量比。

实施例5

在本实施例中,通过使用机械熔合并按实施例1控制合成时间,而生产出其中固相A和固相B具有通过不同空间群表示的晶体结构的阴极材料。

在本实施例中生产的阴极材料列于下表9中。

表9

样品号	固相A组成	固相A 重量%	固相B组成	固相B 重量%	合成时间 (小时)
K1	Sn	20	FeSn ₂	80	20
K2	Si	15	CoSi ₂	85	20
K3	Si	20	FeSi ₂	80	20
K4	Si	20	WSi ₂	80	20
K5	Si	20	Ca ₂ Si	80	20
K6	Si	20	Mg ₂ Si	80	20
K7	Si	20	MnSi _{1.7}	80	20
K8	Si	20	Ru ₂ Si ₃	80	20
K9	Si	20	CrSi ₂	80	20
K10	Si	20	ReSi ₂	80	20
K11	Si	20	TiSi ₂	80	20

应当注意的是, 尽管合成时间对于本实施例中所有的试样均为20小时, 但固相A和固相B的晶体结构可通过对合成时间的控制而得以改变。

针对试样K1-K11, 进行通过上述WAXD测量的固相A评估和电池特性评估, 其中所述试样以上述方式生产。此外, 作为常规实施例生产将石墨用于阴极材料的电池(除阴极材料以外, 其余与本实施例的试样相同), 并类似地进行电池特性的评估。结果列于表10-1和10-2中。

表10-1

样品号	固相A组成	固相A的晶体结构 (布喇菲点阵注释)
K1	Sn	C
K2	Si	I
K3	Si	I
K4	Si	I
K5	Si	I
K6	Si	I
K7	Si	I
K8	Si	I
K9	Si	I
K10	Si	I
K11	Si	I
	.	.

表10-2

样品号	固相A组成	固相A的晶体结构 (布喇菲点阵注释)	初始放电 容量 (mAh)	容量保留率 (%)
K1	FeSn ₂	P	2200	88
K2	CoSi ₂	F	2360	92
K3	FeSi ₂	C	2430	95
K4	WSi ₂	P	2295	90
K5	Ca ₂ Si	P, F	2450	93
K6	Mg ₂ Si	F	2480	93
K7	MnSi _{1.7}	I	2110	84
K8	Ru ₂ Si ₃	P	2300	89
K9	CeSi ₂	P, C	2350	90
K10	ReSi ₂	I	2100	85
K11	TiSi ₂	F, C	2550	96
石墨	.	.	1800	89

如表10-1和10-2所示,当固相A和固相B具有通过不同空间群表示的晶体结构时,与常规实施例相比,初始放电容量和容量保留率将得以改善。

特别是,当固相B的晶体结构包含由选自空间群C和空间群F至少之一表示的晶体结构时,初始放电容量将得以改善。

下面,就试样K11,通过改变机械熔合的合成时间而生产许多试样,其中固相B由 TiSi_2 组成。

TiSi_2 可以具有如Hermann-Mauguin符号注释的空间群Cmcm的晶体结构或空间群Fddd的晶体结构,这取决于合成条件的差异(例如在“ TiSi_2 的Brillouin 散射中描述的条件:弹性常数和相关的热力学参数”, R.Pastorelli,C.Bottani,L.Miglio,M.Iannuzzi,A.Sabbadini,微电子工程学,55(2001)129-135)。通常,这些晶体结构的比率将取决于合成时间而改变,并且由空间群Cmcm表示的晶体结构的比率将随合成的增加而增加。

表11示出了在试样K11的固相B(TiSi_2)中由于合成时间的不同所致的晶体结构的改变。通过上述WAXD测量来测量晶体结构的改变。通过WAXD测量,在衍射角 $2\theta = 41^\circ$ 附近观察到归因于 TiSi_2 的峰, TiSi_2 具有由空间群Cmcm表示的晶体结构;而在衍射角 $2\theta = 39^\circ$ 附近观察到归因于 TiSi_2 的峰, TiSi_2 具有由空间群Fddd表示的晶体结构。

表11

合成时间 (小时)	X-射线衍射强度(点数) Cmcm ($2\theta = 41^\circ$)	X-射线衍射强度(点数) Fddd ($2\theta = 39^\circ$)
20	1700	2120
40	2300	1850
60	2720	低于检测限
80	3450	低于检测限
100	3995	低于检测限
120	4385	低于检测限
140	5205	低于检测限
160	6000	低于检测限

如表11所示,通过空间群Cmcm表示的晶体结构的比率随合成时间的增加而增加。当合成时间为160小时时,固相B完全由空间群Cmcm表示的晶体结构组成。

在表11所示的阴极材料中,其中不仅由空间群Fddd表示的晶体结构而且由空间群Cmcm表示的晶体结构的试样均存在于固相B中(合成时间:40小时),并且其中仅由空间群Cmcm表示的晶体结构组成的固相B的试样(合成时间:160小时)被用来生产非水电解质二次电池,并对电池特性进行评估。在评估电池特性之后,仅收集阴极材料,并再次进行WAXD测量,以检查固相B晶体结构的改变。

结果列于表12中。

表12

合成时间 (小时)	充电/放电循环测试后 X-射线衍射强度(点数) Cmcm ($2\theta = 41^\circ$)	充电/放电循环测试后 X-射线衍射强度(点数) Fddd ($2\theta = 39^\circ$)	容量 保留率(%)
40	1900	2590	99.3
160	5465	低于检测限	99.7

如表12所示,其合成时间为160小时的试样与合成时间为40小时的试样相比,更进一步地改善了容量保留率。即,更优选的是,在固相B中的 TiSi_2 由空间群Cmcm表示的晶体结构组成。

此外,由上述可知,在充电/放电周期测试之后,在合成时间为40小时的试样中,由空间群Fddd表示的晶体结构的比率将增加。另一方面,对于合成时间为160小时的试样,没有观察到所述的改变。由此可知,由空间群Cmcm表示的晶体结构对于抑制由于充电/放电周期所致的品质降低似乎是有效的,并且品质降低的一个原因在于,在固相B中 TiSi_2 将其晶体结构转变成由空间群Fddd表示的晶体结构。

在不脱离其精神或基本特征的情况下,本发明可以其它形式来概

括。在本申请中披露的实施方案认为是说明性的，并不是限定性的。本发明的范围由所附权利要求书表明，而不是由前述说明来表明，并且在权利要求等效的含义和范围内的所有改变均包括在本发明的范围内。

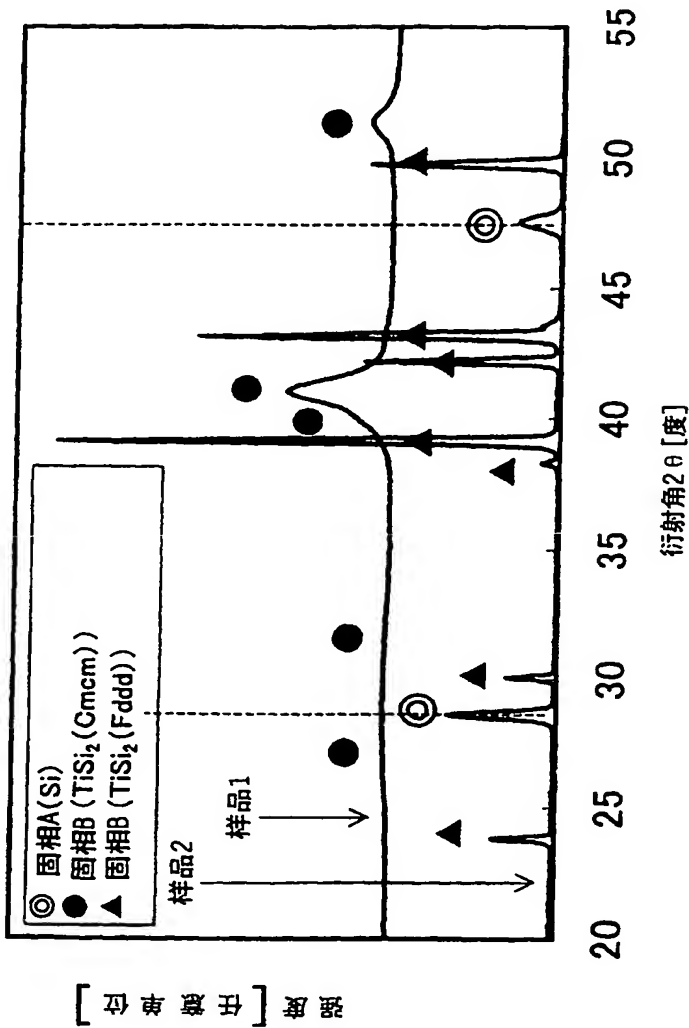


图1

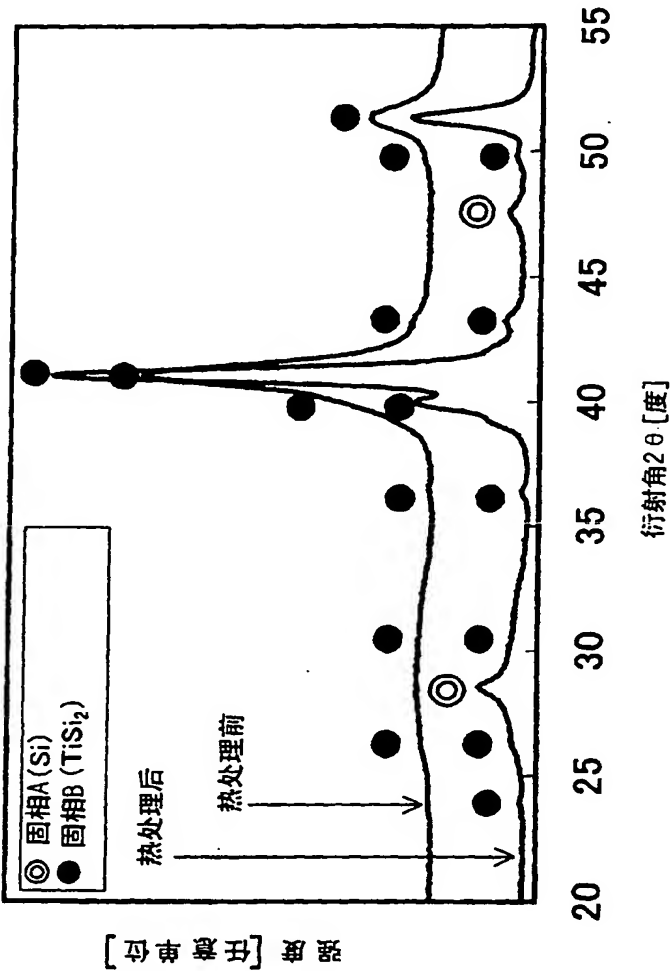


图2

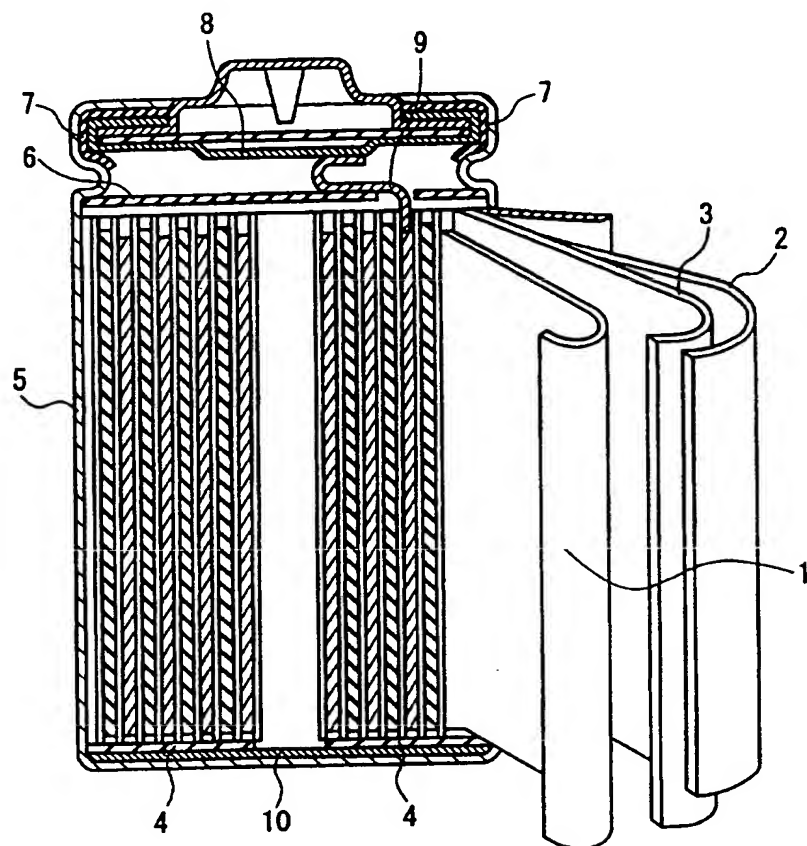


图3